ZUR KENNTNISS DER BETAÏNE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

ALEXANDER F. A. BERTRAND

AUS

OESTRICH I. RHEINGAU.

AGAD. LUGD. BAT. BIBL.

FREIBURG I. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.
1888.

ZUR

KENNTNISS DER BETAÏNE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

ALEXANDER F. A. BERTRAND

AUS

OESTRICH I. RHEINGAU.

FREIBURG i. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.
1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0050

Seinem

TEUREN VATER

AUS

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Das Betaïn, trimethylirtes Glycocoll, wurde fast gleichzeitig von Liebreich und Scheibler entdeckt: Ersterer erhielt es einerseits durch Oxydation von Neurin und andererseits durch Einwirkung von Trimethylamin auf Monochloressigsäure, Letzterer stellte es aus dem Safte der Runkelrüben (Beta vulgaris) dar.

Auf synthetischem Wege wurde das Betaïn später auch durch Kraut[1] noch in anderer Weise dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Jodmethyl auf Glycinsilber: Der dabei zunächst entstandene Jodtrimethylglycinammoniummethylester, der Betaïnmethylester, wird durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in die freie Base übergeführt.

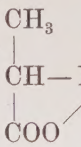
Peter Gries[2] endlich gelangte zum Betaïn, indem er Jodmethyl auf eine alkalische Lösung von Glycocoll einwirken liess.

---

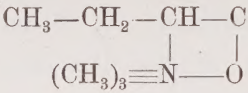
[1] Kraut, Ann. Chem. Pharm. 182, 180.

[2] P. Gries, Berl. Ber. VIII. 1406.

Zur Darstellung einer homologen Verbindung des Betaïn's erhitzte J. W. Brühl[1] Trimethylamin und α-Chlorpropionester im zugeschmolzenen Rohr zwölf Stunden lang im Wasserbade und erhielt so das Trimethyl-α-propiobetaïn:



Durch Einwirkung von Brombuttersäureester auf Trimethylamin in alkoholischer Lösung stellte E. Duvillier[2] das Trimethyl-α-butyrobetaïn dar:



Das Taurobetaïn wurde von L. Brieger[3] gewonnen, indem er 1 Molekül Taurin mit der dreifach berechneten Menge Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung versetzte, darauf 5 Moleküle Jodmethyl zufügte und das Gemenge 24 Stunden lang in lose verkorkten Flaschen der Ruhe überliess.

Das Betaïn der Phosphorreihe, d. h. ein trimethylirtes Glycocoll, in welchem das Stickstoffatom durch ein Phosphoratom vertreten ist, erhielt

---

[1] Brühl, Berl. Ber. IX. 34.

[2] Compt. rend. 104, 1520—1522.

[3] Zeitschrift physiol. Chemie VII. 35—39. — Berl. Ber. XV. 2918.

A. Meyer[1] durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylphosphin.

Der Erste, welcher trisubstituirte Glycocollderivate mit aromatischen Resten darstellte, war J. Zimmermann[2].

Durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Dimethylanilin erhielt er das salzsaure Phenylbetaïn, doch gelang es ihm nicht, die freie Base daraus zu gewinnen.

P. Gries[3] verdanken wir ferner die Darstellung einer ganzen Reihe von Betaïnen: so des Trimethyl-m-benzbetaïns, durch Einwirkung von Jodmethyl auf m-Amidobenzoësäure in Gegenwart von concentrirter Kalilauge in einer Lösung von Methylalkohol: — des Oxybenzbetaïns[4] aus der Amidosalicylsäure durch Einwirkung von Jodmethyl; und endlich des Sulfanilbetaïns[5] aus der Sulfanilsäure und des Trimethylanisbetaïns[6] aus der Amidoanissäure.

Analog der Gewinnung des Trimethyl-m-benzbetaïns gelangte Bolzano[7] zum Trimethyl-obenzbetaïn.

---

[1] Berl. Ber. IV. 737.

[2] Berl. Ber. VI. 585.

[3] Berl. Ber. VI. 586.

[4] Berl. Ber. XII. 2307.

[5] Berl. Ber. XII. 2116.

[6] Berl. Ber. VI. 587.

[7] Bolzano, Freib. Diss. 1885.

Die Darstellung der Betaïne der Pyridinreihe verdanken wir E. v. Gerichten[1], Ad. Claus[2] und A. Hantsch[3].

Gerichten gelang es auch ein Platindoppelsalz des Chinolinbetaïns darzustellen.

Die Betaïne bilden mit Säuren Salze, verhalten sich also wie die Basen, zeigen zugleich aber die Eigenschaften der Salze. Ihr Verhalten weist darauf hin, dass denselben die Struktur der durch innere Neutralisation entstandenen Salze trialkylirter Ammoniumbasen zukommt.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Claus unternahm ich es, die synthetische Darstellung verschiedener Betaïne und speciell die Einwirkung einiger Reagentien auf das Dimethylphenylbetaïn zu untersuchen.

---

[1] Berl. Ber. XV. 1254.

[2] Berl. Ber. XVIII. 364.

[3] Berl. Ber. XIX. 35.

Synthetische Versuche zur Darstellung des Dimethylphenylbetaïns.

1) 10 gr. Monochloressigsäuremethylester und 10 gr. Monomethylanilin wurden zuerst 48 Stunden lang auf dem Wasserbade und, da keine Reaktion eingetreten war, noch einen Tag lang auf dem Oelbade auf 120—130° C. erhitzt: Das Resultat war ein negatives.

2) 5 gr. Monomethylanilin und 8 gr. Monochloressigsäuremethylester wurden einen Tag lang im geschlossenen Rohr auf 150° C. erhitzt. Da sich nach dem Oeffnen der Röhre der Inhalt als unverändert erwies, so wurde die Temperatur auf 180—200° C. gesteigert und die Röhre zwei Tage lang im Ofen gelassen. Beim Oeffnen zeigte sich nun ziemlich starker Druck, das Gemenge der Flüssigkeiten war dickflüssiger geworden, allein bei näherer Untersuchung bestand dasselbe im Wesentlichen aus unverändertem Monomethylanilin und Monochloressigsäuremethylester.

Versuche zur Darstellung des Methyldiphenylbetaïns.

1) 5 gr. Monochloressigsäuremethylester und 8 gr. Diphenylamin wurden zwei Tage lang auf dem Wasserbade und hierauf noch einen Tag lang auf dem Oelbade auf 120—130 °C. erhitzt. Die sich aus der Reaktionsmasse nach einigen Tagen ausscheidenden Krystalle erwiesen sich als unverändertes Diphenylamin.

2) 5 gr. Monochloressigsäuremethylester wurden im geschlossenen Rohr mit 8 gr. Diphenylamin zwei Tage lang bis auf 170—190 ° C. erhitzt. Beim Oeffnen fanden sich in der Röhre schöne, wasserhelle Krystalle vor, die sich an der Luft in kurzer Zeit blau färbten, aus Eisessig ziemlich farblos auskrystallisirten und sich als salzsaures Diphenylamin erwiesen.

Darstellung von Diaethylphenylbetaïn.

Diaethylanilin und Monochloressigsäure wurden zu gleichen Theilen auf dem Wasserbade ungefähr 8 Stunden lang gelinde erwärmt.

Erst nach tagelangem Stehen im Freien und nur bei einer Kälte von 13° C. erstarrte das Reaktionsprodukt zu einem krystallinischen Brei. Als jedoch versucht wurde, die weissen Krystalle durch Absaugen von dem ihnen anhaftenden Oel zu trennen, zerflossen sie sofort.

Ich gedachte nun, diesen Körper in einer Kältemischung erstarren zu lassen, zwischen auf 0° C. abgekühltes Filtrirpapier abzupressen und durch Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz überzuführen, das wohl ein dauerhafteres Präparat sein dürfte.

Vorausgesetzt wird hierbei, dass das Diaethylphenylbetaïn, analog der Entstehung des salzsauren Dimethylphenylbetaïns aus Dimethylanilin und Monochloressigsäure, als salzsaures Salz sich bildet.

Zu der Kältemischung verwandte ich 5 Kilo Kochsalz und 5 Kilo Eis, allein der Kolbeninhalt erstarrte nicht.

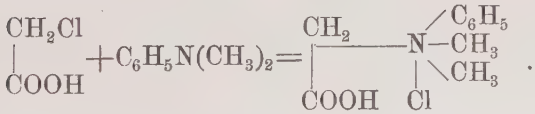
Darstellung des Dimethylphenylbetaïns.

500 gr. reines Dimethylanilin und 400 gr. Monochloressigsäure wurden 6 Stunden lang in einem, mit einem Steigrohr versehenen, Kolben gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Der Kolbeninhalt besteht alsdann aus einem krystallinischen Brei und einem sehr dickflüssigen Oel: Um dieses letztere von der krystallinischen Masse zu trennen, versetzt man, da sich das Absaugen mittelst der Luftpumpe bei dem zähen Oel als unausführbar erwies, das Reaktionsprodukt am besten mit gerade soviel Alkohol, als nötig ist, um das Oel zu lösen. Letzteres ist schon in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und ein gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade fördert diese Operation noch wesentlich. Versetzt man dasselbe mit Natronlauge, so scheidet sich eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit daraus ab, die sich als Dimethylanilin erwies.

Die mittelst Alkohol von dem Oel befreite krystallinische Masse wird nun gut abgesaugt und zuerst aus Alkohol und sodann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die prachtvollen, oft decimeterlangen, wasserhellen Säulen und Tafeln, die man erhält, sind, wie man aus dem, auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der sauren Lösung derselben entstehenden, Niederschlag von Chlorsilber ersieht, das salzsaure Salz des Dimethylphenylbetaïns.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 190 ° C. (uncorr.).

Die Reaktion hat sich demnach nach folgender Gleichung vollzogen:



Herr Dr. Stuhlmann hatte die Freundlichkeit, dieses salzsaure Dimethylphenylbetaïn zu messen, und er theilt mir darüber folgende Daten mit:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.6415 : 1 : 0.9584.$$

$$\beta = 98^{0}13'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \left\{ 100 \right\} \infty \breve{P} \infty,$$

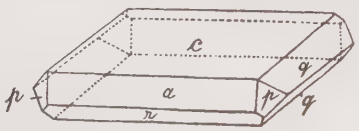
$$c = \left\{ 001 \right\} 0\ P\ ,$$

$$r = \left\{ 10\bar{1} \right\} + \breve{P} \infty,$$

$$q = \left\{ 011 \right\} \breve{P} \infty,$$

$$p = \left\{ 110 \right\} \infty\ P\ .$$

Bis 1 dm grosse, farblose Krystalle, entweder tafelförmig nach der Basis (Figur), oder lang säulenförmig nach der b-Axe.



		Gemessen:	Berechnet:
a : c	(100) : (001)	*81°47′	—
a : r	(100) : (10$\bar{1}$)	65°47′	65°59′
a : p	(100) : (110)	*58°23′	—
a : q	(100) : (011)	83°56′	84°3′
c : q	(001) : (011)	*43°29′	—
p : q	(110) : (011)	50°19′	50°11′
p : q	(110) : (01$\bar{1}$)	58°4′	57°53′
p : r	(110) : (10$\bar{1}$)	77°31′	77°41′
p : c	(110) : (001)	85°43′	85°43′
r : q	(10$\bar{1}$) : (011)	127°51′	127°52′.

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach a $\left\{ 100 \right\}$.

Um das freie Betaïn zu erhalten, löst man das salzsaure Salz in Wasser, versetzt es mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd, filtrirt das entstandene Chlorsilber ab und dampft das Filtrat bis zur Syrupsconsistenz ein. Die ganze Masse erstarrt sehr bald; und beim langsamen Umkrystallisiren aus nicht zu viel heissem Alkohol, am besten durch Stehenlassen der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure, erhält man das

Dimethylphenylbetaïn

in wasserhellen Tafeln, die bei 124 ° C. (uncorr.) ihr Krystallwasser verlieren und bei 145° C. (uncorr.) schmelzen.

Doch lässt sich eine direkte Krystallwasserbestimmung von demselben nicht machen, da es sich schon bei 60° C. zu zersetzen beginnt. Auch gewisse geringe Spuren von Verunreinigung bewirken nach kurzer Zeit eine vollständige Zersetzung des Betaïns, während es in ganz reinem Zustande sehr haltbar ist.

Wenn man es mit einer wässerigen Lösung von Aetzkali versetzt und erhitzt, so verändert sich das Betaïn nicht, auch wenn die Lösung noch so konzentrirt ist. Schmilzt man es dagegen mit Aetzkali zusammen, oder erhitzt man es mit einem Stückchen metallisches Natrium, so spaltet es sich unter Bildung von Trimethylamin.

Die mit Kupferoxyd in offener Röhre ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I.

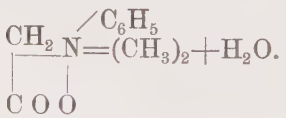
0,3133 gr. Substanz gaben
0,6939 gr. CO_2, entsprechend 0,1892 gr. C
= 60,38 % C; und
0,1948 gr. H_2O, entsprechend 0,0216 gr. H
= 6,89 % H.

II.

0,2016 gr. Substanz gaben
0,4552 gr. CO_2, entsprechend 0,1241 gr. C
= 61,5 % C; und
0,1479 gr. H_2O, entsprechend 0,01635 gr. H
= 8,1 % H.

Die volumetrische Stickstoffbestimmung ergab:

0,429 gr. gaben 30,2 ccm. N bei 21° C und Baromst. 754, entsprechend 0,034787 gr. N = 8,1 % N.

	Gefunden:		Berechnet für: 
	I	II	
C =	60,38 %	61,5 %	60,9 %
H =	6,89 %	8,1 %	7,6 %
N =	8,1 %	—	7,0 %.

Nach den Angaben von J. Zimmermann[1] ist es diesem Forscher **nicht** gelungen, die freie Base mittelst Silberoxyd aus dem salzsauren Salze abzuscheiden; vielmehr soll nach seiner Angabe das durch Silberoxyd entchlorte Betaïn sofort begierig Kohlensäure anziehen! Bei den wiederholten Darstellungen des freien Betaïns, die ich ausgeführt habe, habe ich kein einziges Mal diese Beobachtung gemacht, sondern habe stets leicht und glatt die freie Base erhalten.

[1] Berl. Ber. VI. 585.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylphenylbetaïn.

Zunächst stellte ich, um der Versuchsbedingungen sicher zu sein, eine ganz konzentrirte Lösung von Schwefelsäureanhydrid in englischer Schwefelsäure dar, indem ich 100 gr. von ersterem allmälig mit 100 ccm englischer Schwefelsäure versetzte und dies Gemisch ungefähr drei Stunden lang in der mit einem ganz locker aufgesetzten Stopfen versehenen Flasche an einem mässig warmen Orte stehen liess.

In diese Lösung wurde gut getrocknetes salzsaures Dimethylphenylbetaïn in kleinen Portionen eingetragen, und immer erst dann wieder eine frische Portion Betaïn hinzugefügt, nachdem die vorherige sich vollständig gelöst hatte.

Nachdem alles Betaïn in Lösung übergegangen war, wurde die Masse noch einige Minuten lang gelinde

erwärmt, dann langsam erkalten lassen und, nachdem sie unter stetigem Umrühren mit kaltem Wasser genügend verdünnt war, mit reinem kohlensaurem Baryt neutralisirt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte, gelbrote Flüssigkeit wurde bis auf ein kleines Volum eingedampft und zum langsamen Weitereindunsten über Schwefelsäure gestellt. Nach einigen Tagen hatte sich eine Ausscheidung gebildet, die, wie sofort zu erkennen, aus zwei Substanzen besteht: nämlich einmal aus deutlichen Krystallnadeln, die bei 135° C. sich entfärben, bei 180—185° C. unter Knistern dunkelbraun werden und bei 205° C. schmelzen, in Alkohol schwer löslich und in Aether unlöslich sind; und zweitens aus einer, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden, gelben Masse, die mit verdünnter Schwefelsäure einen, in Säuren unlöslichen, Niederschlag von schwefelsaurem Baryt giebt.

Diese letztere Reaktion zeigt, dass in dem letzteren Theil des Sulfonirungsproduktes ein sulfonsaures Barytsalz vorliegt.

Ich reinigte dasselbe durch mehrfaches Umkrystallisiren aus ganz heissem Alkohol, aus welchem es sich als ein perlmutterglänzendes, weisses, krystallinisches Pulver ausscheidet. Bei weiterer Untersuchung fand ich, dass dasselbe chlorhaltig ist. Um zu ermitteln, in welcher Bindungsform das Chlor in ihm enthalten ist, versetzte ich eine Probe, die mit chemisch reiner Salpetersäure

angesäuert war, mit salpetersaurem Silberoxyd. Da sich der hierdurch sofort entstehende weisse Niederschlag als Chlorsilber erwies, so folgt, dass das Chlor in Form von salzsaurem Salz vorhanden ist.

Ich hatte demnach ein salzsaures sulfonsaures Barytsalz vor mir: Dieses unterwarf ich der Analyse. Schwefel und Chlor wurden aus derselben Menge Substanz nach der Carius'schen Methode bestimmt.

0,1475 gr. Substanz ergaben
0,0813 gr. $BaSO_4$, entsprechend
0,01116 gr. S =
7,5 % S.

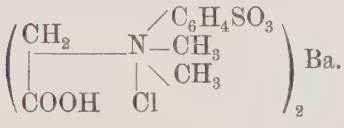
0,1475 gr. Substanz ergaben
0,0598 gr. AgCl, entsprechend
0,01479 gr. Cl =
10,02 % Cl.

Barytbestimmung:
0,2082 gr. Substanz ergaben
0,0949 gr. $BaSO_4$, entsprechend
0,0557 gr. Ba =
26,6 % Ba.

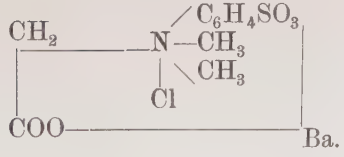
Da die Resultate dieser Analyse keineswegs mit den beiden für eine derartige Verbindung sich am einfachsten ableitenden Formeln, die ich unten folgen lasse, übereinstimmen, die gefundenen Zahlen

vielmehr ziemlich in der Mitte liegen zwischen den Werten, welche die obengenannten Formeln ergeben, so bin ich zu dem Schlusse gekommen, dass man es auch in diesem Theil des Sulfonirungsproduktes noch einmal mit einem Gemenge von zwei Körpern, denen eben jene beiden Formeln zukommen, zu thun hat, und die vermöge ihrer homogenen, krystallinischen Beschaffenheit kaum zu trennen sein werden.

I.



II.



Ich lasse hier, zur Vergleichung der von mir gefundenen Prozentzahlen mit den aus diesen beiden Formeln sich berechnenden Werten, letztere hier folgen.

Berechnet:		Gefunden:
I	II	
Cl = 9,79 %	Cl = 8,24 %	Cl = 10,02 %
S = 8,81 %	S = 7,43 %	S = 7,5 %
Ba = 18,87 %	Ba = 31,8 %	Ba = 26,6 %.

Ein aus diesem Gemenge der beiden Baryumsalze dargestelltes Bleisalz konnte ich in reinem krystallinischem Zustande nicht erhalten; dasselbe verdickte sich von einer gewissen Konzentration an zu einem schmierigen Brei. Aus der verdünnten Lösung desselben in Wasser, einer schönen, hellroten Flüssigkeit, mit einem angenehmen, an Lindenblüten erinnernden Geruche, stellte ich die freie Sulfonsäure dar, indem ich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die zuvor etwas erwärmte Lösung, das Blei ausfällte und das durch Filtriren vom Schwefelblei getrennte Filtrat ziemlich weit eindampfte. Nach einigem Stehen über Schwefelsäure krystallisirte die Sulfonsäure in grossen Warzen, die einen widerlichen Geruch haben, aus.

Setzt man zu einer ziemlich konzentrirten, wässerigen Lösung dieser Sulfonsäure Alkohol im Ueberschuss zu, so fällt dieser die Sulfonsäure in Gestalt von schönen, weissen Kryställchen, die einen Stich in's Grüngelbe haben, aus. Dieselben schmelzen bei 215—217 ° C. (uncorr.).

Das Kaliumsalz dieser Sulfonsäure ist ein amorphes, weisses Pulver. Eine Wasserbestimmung desselben lässt sich nicht ausführen, da es sich bei verhältnissmässig niederer Temperatur schon zersetzt, gerade wie das Barytsalz.

Bei einem zweiten Sulfonirungsversuche wandte ich die käufliche rauchende Schwefelsäure an, welche 25—30 % Schwefelsäureanhydrid enthielt, also weit weniger als die Schwefelsäure, die ich zu meinem ersten Versuche gebrauchte. Ferner feuchtete ich diesmal das salzsaure Dimethylphenylbetaïn, das ich zu dieser Reaktion verwandte, vorher mit ein paar Tropfen Wasser an und unterliess bei dieser Reaktion gänzlich das Erwärmen. Im Uebrigen verfuhr ich ganz, wie bei dem ersten Versuche, verdünnte, nachdem die sehr heftige Reaktion beendet war, mit Wasser, neutralisirte mit kohlensaurem Baryt und engte die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung ein. Die sich ausscheidenden Nadeln wurden abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt. Neben den, auch bei dem ersten Sulfonirungsversuche aufgetretenen, gelben Nadeln, schieden sich prachtvolle, dichroïtische, rot und grün gefärbte Säulen aus, die bei 211° C. (uncorr.) schmelzen.

Da ich mich überzeugen wollte, dass die Schwefelsäure sulfonirend eingewirkt habe, erhitzte ich eine Probe dieses Körpers mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr etwa 9 Stunden lang auf 180—200° C. Nach dem Oeffnen der Röhre verdünnte ich den Inhalt derselben mit Wasser und setzte salpetersauren Baryt zu. Da selbst nach

mehrstündigen Stehen ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt **nicht** entstand, so folgt mit Gewissheit, dass die Schwefelsäure **diesmal** nicht sulfonirend gewirkt hat. Ich benutzte dieselbe, für die Prüfung auf Schwefel angewendete, Menge Substanz zu einer Chlorbestimmung und fand 17,4 % Chlor, das offenbar in Form von Salzsäure in der Verbindung anzunehmen ist.

Um das Verhältniss des Chlors zum Stickstoff kennen zu lernen, bestimmte ich den letzteren volumetrisch:

0,3236 gr. gaben 19 ccm N bei 15,5° C. und Barometerst. 744 =

0,02074 gr. N =

6,41 % N.

Aus den beiden gefundenen Zahlen ergiebt sich direct das atomistische Verhältniss von Chlor zum Stickstoff wie 1 : 1.

Zur weiteren Untersuchung dieser Verbindung löste ich einen Teil derselben in möglichst wenig Wasser, versetzte die Lösung mit Platinchlorid, filtrirte das entstandene Platindoppelsalz ab und wusch es mit kaltem Wasser aus. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure erhielt man es als ein gelbrotes Pulver, das, im Trockenschrank einige Stunden auf 105° C. erhitzt, keine Gewichtsabnahme zeigt, also frei von Krystallwasser ist. Auf 210° C. erhitzt, zersetzt es sich.

Die Chlor- und Platin-Bestimmung ergab nach der Wallach'schen Methode folgende Zahlen:

0,3032 gr. Substanz ergaben
0,0802 gr. Pt =
26,45 % Pt und
0,3495 gr. AgCl =
28,21 % Cl.

Den Stickstoff bestimmte ich wieder volumetrisch.

0,5217 gr. gaben 17,5 ccm N bei 22° C. und Barometerst. 742 =
0,019765 gr. N =
3,78 % N.

Um zu sehen, ob aus dem Platindoppelsalz das ursprüngliche salzsaure Salz wieder erhalten werden könnte, leitete ich zu dem mit Wasser versetzten Platinsalz unter stetigem Umrühren Schwefelwasserstoff ein, filtrirte das entstandene Schwefelplatin ab, engte das Filtrat ein und liess es über Schwefelsäure noch weiter verdunsten. Nach kurzer Zeit schossen die charakteristischen, dichroïtischen Krystalle wieder an.

Zur Isolirung der freien Base wurde das salzsaure Salz mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd zersetzt. Das entstandene Chlorsilber filtrirte ich ab und engte die Flüssigkeit auf dem Wasser-

bade ein. Die freie Base erhält man jedoch so nicht, da sie, wie alle quaternären Ammoniumbasen, und als solche ist sie wohl zu betrachten, nicht gut haltbar ist, sondern sofort Kohlensäure aus der Luft anzieht und damit das kohlensaure Salz bildet, das sich leicht durch Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure nachweisen lässt, denn es findet dabei sofort eine heftige Kohlensäureentwickelung statt.

Die mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupfer- und Silber-Spirale im offenen Rohr ausgeführten Elementaranalyse des Platindoppelsalzes ergaben folgende Zahlen:

I

0,3019 gr. Substanz gaben:
0,3715 gr. CO_2, entsprechend
0,101318 gr. C =
33,56 % C und
0,1798 gr. H_2O, entsprechend
0,01997 gr. H =
6,62 % H.

II

0,2020 gr. Substanz gaben:
0,2480 gr. CO_2, entsprechend
0,06763 gr. C =
33,48 % C und
0,0744 gr. H_2O, entsprechend
0,008266 gr. H =
4,09 % H.

Stellt man die gefundenen Zahlen [1] zusammen, so ergibt sich die folgende Uebersicht:

C = 33,5 %
H = 4,0 %
N = 3,8 %
Pt = 26,8 %
Cl = 28,2 %

96,3 %,

wobei sich aus dem Verlust der Sauerstoffgehalt ergiebt:

O = 3,7 %.

Berechnet man aus diesen Daten das atomistische Verhältniss für die einzelnen Elementarbestandtheile, so gelangt man zu der Formel:

$C_{20}H_{24}N_2O_2PtCl_6$,

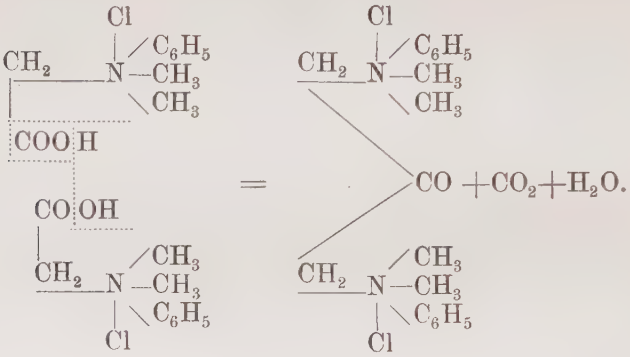
welche verlangt:

C = 32,6 %
H = 3,7 %
N = 3,7 %
Pt = 26,5 %
Cl = 28,7 %.

Es würde sich die Verbindung also einfach durch Austritt von einem Wassermolekül aus einem Molekül (oder, wenn man die Formel mit 26H annimmt, durch Abspaltung einer OH-Gruppe) gebildet haben.

[1] Die bei der ersten Verbrennung gefundenen Menge Wasser ist jedenfalls zu hoch ausgefallen, da aus äusseren Gründen der Zutritt von Feuchtigkeit zu dem Wasserabsorptionsrohr beim Auseinandernehmen des Apparates nicht ganz vermieden werden konnte.

Nach der ersten Analyse mit 6,6 % H berechnete sich eine noch sauerstoffärmere Formel, in der auf zwei Stickstoffatome nur ein Sauerstoffatom käme. Hiernach konnte die neue Verbindung aufgefasst werden als ein **Keton**, etwa entstanden nach folgendem Schema:



Dieser Anschauung hatte ich in der That auch eine Zeitlang gehuldigt, und um die Richtigkeit oder Unrichtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, wurde ein besonderer Versuch angestellt, um festzustellen, ob überhaupt bei der Reaktion Kohlensäure entweicht, und um, wenn dies der Fall, die Menge derselben zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke brachte ich in ein kleines, weithalsiges Kölbchen 2 gr. salzsaures Dimethylphenylbetaïn. Das Kölbchen war durch einen doppeltdurchbohrten Gummistopfen verschlossen, dessen eine Durchbohrung zur Aufnahme eines kleinen mit rauchender Schwefelsäure gefüllten Scheidetrichters diente, während durch die andere

Bohrung ein Gasleitungsrohr ging, das in eine mit Barytwasser gefüllte Vorlage eintauchte.

Um die Vorlage vor Absorption von Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft zu schützen war die offene Seite derselben durch eine mit Aetzkalistücken gefüllte Röhre abgesperrt. Ich liess nun langsam die Schwefelsäure in das Kölbchen fliessen, das sich heftig entwickelnde Gas rief auch sofort eine beträchtliche Trübung des Barytwassers hervor, jedoch bestand dieselbe nicht aus kohlensaurem Baryt, denn als ich den Inhalt der Vorlage mit verdünnter Salzsäure versetzte, löste sich zwar der Niederschlag, allein ohne Entwickelung von Kohlensäure. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass das auftretende Gas schweflige Säure sein müsse; Und das konnte ich denn auch bei einem zweiten Versuche sofort bestätigen. Der bei Oeffnung des Kolbens wahrnehmbare, bekannte, stechende Geruch der schwefligen Säure liess das sich entwickelnde Gas sofort als solche erkennen.

Diese Tatsache spricht dafür, dass die Schwefelsäure bei dieser Reaktion wenigstens theilweise auch oxydirend gewirkt hat.

Gegen die Auffassung im Sinne der obigen Gleichung sprechen auch die Prozentzahlen, die sich aus der Formel:

$$C_{19}H_{26}N_2OPtCl_6$$

berechnen lassen. Sie weichen zum grössten Teil

doch sehr ab von den, von mir durch die Analyse ermittelten, Werten. Ich lasse der Uebersicht halber die beiden hier neben einander folgen:

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{26}N_2OPtCl_6$:
C = 33,56 %	C = 32,29 %
H = 4,0 %	H = 3,6 %
N = 3,8 %	N = 3,9 %
O = 3,7 %	O = 2,2 %
Pt = 26,4 %	Pt = 27,5 %
Cl = 28,3 %	Cl = 30,1 %.

Der grösseren Genauigkeit wegen machte ich eine Kontrolanalyse des Platins durch vorsichtiges Abglühen im Platintiegel und fand:

0,3002 gr. Substanz gaben
0,0804 gr. Pt =
26,78 % Pt.

Die Differenz von 0,37 % dieser Analyse mit meiner ersten Platinbestimmung ist keine zu grosse, da ich das erste Mal das Platin nach der Wallach'schen Methode bestimmte, die für dieses stets ungenaue Resultate liefert, die aber immerhin zur Erkennung des Verhältnisses von Platin zu Chlor genügen, wie das ja auch Wallach[1] selbst angibt.

[1] Berl. Ber. XIV. pag. 753.

Die zweite in gelben Säulen krystallisirende Substanz, welche neben dem soeben beschriebenen Körper entsteht, hielt ich anfangs für isomer mit demselben. Ihr Schmelzpunkt liegt nur um 6° C. tiefer, bei 106° C. (uncorr.), sie ist ebenfalls ein salzsaures Salz, krystallisirt aber nicht so gut aus Wasser. Um schöne Krystalle zu erhalten, löst man sie in wenig Wasser, setzt Alkohol im Ueberschuss zu und stellt die Flüssigkeit über Chlorcalcium. Nach einigen Tagen erhält man sie alsdann in wunderschönen, gelben Säulen.

Ihre Trennung von dem dichroïtischen Körper habe ich nur auf mechanischem Wege bewerkstelligen können, durch Auslesen der einzelnen Krystalle: ein zwar zeitraubendes, aber sicheres Verfahren. Beide Körper lösen sich ausserordentlich leicht in Wasser.

Das Platindoppelsalz dieser gelben Säulen, das ich durch Zusatz von Platinchlorid zu einer ziemlich konzentrirten wässerigen Lösung derselben erhielt, und das sich, zum Unterschiede von dem Platindoppelsalz des dichroïtischen Körpers, langsam in Form von kleinen, roten Krystallen ausscheidet, trocknete ich bei 100° C.

Höher durfte die Temperatur nicht gesteigert werden, da eine kleine Probe, die ich vorher eine Stunde lang auf 105—106° C. erhitzt hatte, sich vollständig zersetzt hatte. Dieses bei 100° C.

getrocknete Salz ergab, der Chlor- und Platinbestimmung nach der Wallach'schen Methode unterworfen, folgende Zahlen:

I

0,3368 gr. Substanz ergaben
0,0705 gr. Pt =
20,9 % Pt und
0,3030 gr. AgCl, entsprechend
0,07495 gr. Cl =
22,2 % Cl.

II

0,3028 gr. Substanz ergaben
0,0640 gr. Pt =
21,13 % Pt und
0,2695 gr. AgCl, entsprechend
0,06667 gr., Cl =
22,02 % Cl.

Der Stickstoff wurde volumetrisch bestimmt.

0,1988 gr. gaben 8,2 ccm N bei 11,5° C. und Barometerst. 750 mm. N =
0,0097 gr. N =
4,87 %.

Die mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

I

0,5070 gr. Substanz ergaben
0,7007 gr. CO_2, entsprechend
0,1911 gr. C =
37,69 % C. und
0,1052 gr. H_2O, entsprechend
0,0116 gr. H =
2,3 % H.

II.

0,2030 gr. Substanz ergaben:
0,2842 gr. CO_2, entsprechend
0,0775 gr. C =
38,18 % C und
0,0828 gr. H_2O, entsprechend
0,0092 gr. H =
4,53 % H.

Stellt man die gefundenen Zahlen zusammen, so ergibt sich für Sauerstoff 9,1 %.

C	=	38,18 %
H	=	4,53 %
N	=	4,87 %
Pt	=	21,1 %
Cl	=	22,2 %
		90,88 %.

Die empirische Formel, die sich hierfür berechnen lässt, wäre etwa:

$C_{30}H_{39}N_3O_6PtCl_6$ oder $C_{30}H_{41}N_3O_6PtCl_6$

für welche sich berechnen:

C = 38,08	C = 38,02
H = 4,12	H = 4,32
N = 4,44	N = 4,43
Pt = 20,63	Pt = 20,60
Cl = 22,55	Cl = 22,49.

Zur Bildung dieser zweiten Verbindung hat also die Schwefelsäure **unzweifelhaft oxydirend** gewirkt. Dabei sind offenbar **drei** Moleküle des Betaïn's — resp. des salzsauren Betaïns — zu einer neuen nur zweisäurigen Base — resp. zu einem Dichlorid — zusammengetreten.

Weiteres über die Beziehungen der beiden neuen Verbindungen abstrahiren zu wollen, würde voreilig sein. — Ich begnüge mich, für die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylphenylbetaïn durch diese Versuche folgende Tatsachen festgestellt zu haben:

Lässt man die käufliche, rauchende Schwefelsäure auf angefeuchtetes Betaïn einwirken, so entstehen in ungefähr gleichen Mengen zwei neue offenbar durch Condensation gebildete Verbindungen, wobei die Schwefelsäure offenbar zum Theil oxydirend wirkt.

Wendet man hingegen eine Schwefelsäure an, in der man möglichst viel Schwefelsäureanhydrid gelöst hat, so erhält man vorzugsweise eine einfache Sulfonirung; und daneben, jedoch nur in sehr geringer Menge, den dichroïtischen Körper und die gelben Säulen.

Von den Salzen dieser Dimethylphenyl-betaïnsulfonsäure habe ich bislang nur Gemenge der neutralen und basischen erhalten können.

Die im hiesigen Institut fortgesetzten Untersuchungen werden jedoch auch in dieser Beziehung weitere Klarheit zu schaffen suchen.

Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethylphenylbetaïn.

Da meine Tätigkeit durch die Untersuchung über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Betaïn mehr, als ursprünglich zu erwarten, in Anspruch genommen wurde, so blieb mir wenig Zeit übrig, um die Einwirkung anderer Reagentien auf dasselbe zu studiren.

Meine Versuche, das Dimethylphenylbetaïn in der Kälte durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure zu nitriren, waren erfolglos; und ebenso hatte auch der Versuch zur Einwirkung von Salpetersäure in statu nascendi (ich löste zu diesem Zwecke das Betaïn in englischer Schwefelsäure und brachte salpetersaures Kali in kleinen Portionen dazu) keinen Erfolg.

Ich erhitzte deshalb bei einem dritten Versuch 10 gr. Betaïn in einem mit einem aufrecht stehenden Kühler versehenen Kolben, der mit einem Gemisch von konzentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure beschickt war, mehrere Stunden lang.

— Es resultirte jedoch auch hier wieder unverändertes Dimethylphenylbetaïn.

5 gr. Betaïn wurden nunmehr mit 5 gr. rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr zwei Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Die Röhre zeigte beim Oeffnen ziemlichen Druck. Der Inhalt derselben wurde mit Wasser versetzt, der sich ausscheidende, weisse, milchige Niederschlag in Aether gelöst, die ätherische Lösung mittelst Scheidetrichters von der wässerigen Schicht getrennt und über Aetzkalk und Paraffin verdunsten lassen.

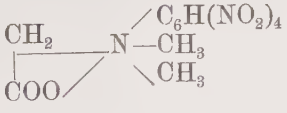
Es schieden sich nach einigem Stehen wenige gelbe Krystalle aus, die bei 127° C. (uncorr.) schmolzen. Nach wiederholter Reinigung durch Umkrystallisiren aus Benzol wurden sie der volumetrischen Stickstoffbestimmung unterworfen.

0,2064 gr. gaben 33,8 ccm N bei 15° C. und Barometerst. 767 mm. N =

0,04041 gr. =

19,5 % N.

Es entspricht diese Prozentzahl des Stickstoffs den für das Dimethyltetranitrophenylbetaïn sich berechnenden Stickstoffgehalt:



Berechnet:	Gefunden:
N = 19,49 %	N = 19,5 %.

Die von der ätherischen Lösung getrennte wässerige Flüssigkeit wurde eingeengt; es krystallisirten aus derselben schöne, grosse, wasserhelle Krystalle aus, die, wenn denselben noch spurenweise etwas von dem Nitrobetaïn anhaftet, gelb gefärbt sind. Durch Umkrystallisiren aus Wasser werden sie farblos; sie schmelzen dann bei 147 ° C. (uncorr.) und sind das salpetersaure Salz des Dimethylphenylbetaïns.

Letzteres wies ich durch Zusatz von einem Krystall Eisenvitriol zu einer, mit einem Tropfen Indigoblau gefärbten, konzentrirten Schwefelsäure nach. Die Entfärbung der letzteren zeigte mir die Anwesenheit eines salpetersauren Salzes an.

Wegen der geringen Ausbeute an dem Nitroprodukte wurden die Röhren bei einem zweiten Versuche vier Stunden lang auf 120—130 ° C. erhitzt. Die Ausbeute war diesmal eine etwas bessere, obgleich immer noch sehr minimal, denn aus 15 gr. Dimethylphenylbetaïn erhielt ich nur ungefähr 0,25 gr. Dimethyltetranitrophenylbetaïn; der Rest war wieder nur in das salpetersaure Salz übergeführt worden.

Bei einem weiteren Versuche, bei dem ich die Temperatur auf 140 ° C. steigerte, und die Röhre 6 Stunden lang im Ofen liess, erhielt ich

schmutzig braun gefärbte Krystalle, die sich unter starkem Aufstossen teilweise in Wasser lösten, auf deren Untersuchung ich mich jedoch nicht einlassen konnte.

Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor, dass sich das Dimethylphenylbetaïn gegen Salpetersäure ungemein beständig verhält.

Einwirkung von Brom auf Dimethylphenylbetaïn.

In der Kälte wirkt Brom auf Dimethylphenylbetaïn nicht ein. Deswegen wurden 5 gr. vom salzsauren Salz desselben, in Wasser gelöst, mit 3,4 gr. Brom im geschlossenen Rohr 9 Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Die Röhre zeigte beim Oeffnen geringen Druck, der Inhalt derselben bestand aus einer wasserhellen Flüssigkeit, einigen hübsch ausgebildeten, farblosen Nadeln und einer amorphen, braunroten Masse.

Da beim Verdunsten auf dem Wasserbade, das zur Verjagung des überschüssigen Bromwasserstoffes vorgenommen wurde, aus der Flüssigkeit kleine Nädelchen sublimirten, so wurde das Gemenge der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen und das Destillat, eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Nach

dem Verdunsten des Aethers schieden sich wasserhelle Nadeln aus, die bei 106 ° C. (uncorr.) schmelzen. Wegen der ausserordentlich geringen Ausbeute (aus 30 gr. Betaïn erhielt ich nur 0,01 gr. dieses Körpers) konnte ich denselben einer weiteren Untersuchung nicht unterwerfen.

Der nach der Destillation mit Wasserdämpfen im Destillationsgefäss zurückgebliebene Teil des Reaktionsproduktes, bestehend aus einer gelblich gefärbten Flüssigkeit, in der eine amorphe, braunrote Masse suspendirt war, wurde abfiltrirt und das Filtrat eingeengt.

Es krystallisirten daraus grosse, wasserhelle Tafeln mit dem Schmelzpunkt 174° C. (uncorr.), die mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, einen Niederschlag von Bromsilber gaben, sich also als ein bromwasserstoffsaures Salz zu erkennen geben.

Durch Behandeln mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd erhielt ich aus denselben eine halogenfreie Base, die sich bei näherer Untersuchung als unverändertes Dimethylphenylbetaïn herausstellte.

Die auf dem Filter zurückgebliebene harzähnliche Masse bestand aus zwei Körpern, von denen der eine in kaltem Alkohol leicht löslich, der andere dagegen nur in siedendem Alkohol löslich ist. Ich trennte auf diese Art die beiden Körper, konnte jedoch den ersteren nicht näher untersuchen, weil er erstens nur in sehr geringer Menge entsteht und zweitens stets Schmieren

bildet, man mag als Lösungsmittel Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol oder Petroläther anwenden. Auch der Versuch, denselben durch Sublimation zu reinigen, misslang, da er sich hierbei zersetzt.

Der in siedendem Alkohol lösliche Körper krystallisirt aus diesem in goldgelben Blättchen, die bei 240° C. sublimiren. Von den beiden Brombestimmungen, welche ich nach der Methode von Carius ausführte, ergab die erste, zu welcher ich die nur zweimal aus Alkohol umkrystallisirte Substanz nahm, 89,1 % Brom, die zweite, zu welcher ich das sublimirte Produkt verwandte, gab folgende Zahlen:

0,2133 gr. Substanz ergaben
0,4397 gr. AgBr, entsprechend
0,1871 gr. Br =
87,7 % Br.

Dieser hohe Gehalt an Brom zeigt, dass nicht mehr ein Derivat des Betains vorliegt, sondern dass durch vollständige Zersetzung des Betaïns Perbromchinon entstanden ist. Wie dieses löst sich der Körper in Basen.

Es ist also, wie es scheint, ein direktes Bromirungsderivat des Betaïns nicht zu erhalten.

Herr Dr. Stuhlmann hatte die Freundlichkeit, auch das bromwasserstoffsaure Salz auf seine krystallographischen Eigenschaften zu untersuchen und teilte mir darüber folgende Daten mit:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

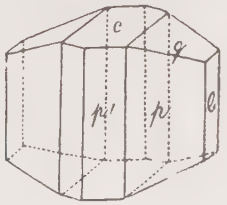
$a : b : c = 0{,}6665 : 1 : 0{,}3233.$

$\beta = 96^{0}45'.$

Beobachtete Formen:

c	001	0	P
b	010	∞	$\breve{P}$ ∞
p	110	∞	P
p′	210	∞	P 2
q	011	$\breve{P}$	∞.

Bis 5 mm grosse, farblose, durch Verunreinigungen oft grünlich gefärbte Krystalle, entweder von der Ausbildung wie Figur oder kurzprismatisch nach der b-Axe gestreckt.



	Gemessen:	Berechnet:
p : p′ (110) : (210)	15°18′	15°13′
p : b (110) : (010)	*56°30′	—
p : c (110) : (001)	84°1′	84°23′
p : q (110) : (011)	*74°48′	—
b : q (1$\bar{1}$0) : (011)	94°7′	94°19′
q : c (011) : (001)	*17°48′	—
q : p′ (011) : (210)	78°20′	78°20′
q : p′ (011) : (2$\bar{1}$0)	89°1′	89°24′
p′ : c (210) : (001)	83°27′	83°36′.

Wie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethylphenylbetaïn fast ausschliesslich das salpetersaure Salz entsteht, so liefert dieses Betaïn bei der Einwirkung von Brom das bromwasserstoffsaure Salz.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt und Herrn Privatdocent Dr. Elbs für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise stets ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Herbst 1887.

ALEXANDER BERTRAND.

FREIBURG I. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STROECKER
1888.